Über
Oxydationsprodukte von o-Amidophenolen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

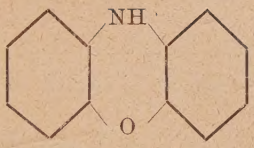
Carl Uhlmann,

Assistent am organ.-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

GÖRLITZ.
Druck von Ottomar Vierling Nachf. (Eugen Munde).
1894.

Referent: Professor Dr. MICHAELIS.

Das Phenoxazin,



welches im Jahre 1887 von E. Bernthsen durch Erhitzen von einem Molekül Brenzkatechin mit einem Molekül o-Amidophenol erhalten wurde[1]), bildet den Stammkohlenwasserstoff einer Reihe von Verbindungen, die allerdings erst in neuerer Zeit als solche erkannt worden sind. Es sind dies die schon lange vorher in der Technik verwendeten Farbstoffe: Gallocyanin, Meldola's Blau, Nilblau, Prune[2]), Resorufin[3]) etc.

Bis jetzt existieren nur einige wenige Reaktionen, die zur Bildung solcher Phenoxazin-derivate führen: Eine derselben wurde im organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden von G. Fischer[4]) beobachtet. Sie stützt sich auf die Thatsache, dass HCl-o-Amidophenol durch Oxydation in einen roten Farbstoff übergeführt werden kann. P. Seidel setzte im Auftrag des Herrn Prof. Schmitt die Untersuchungen hierüber im Jahre 1890

---

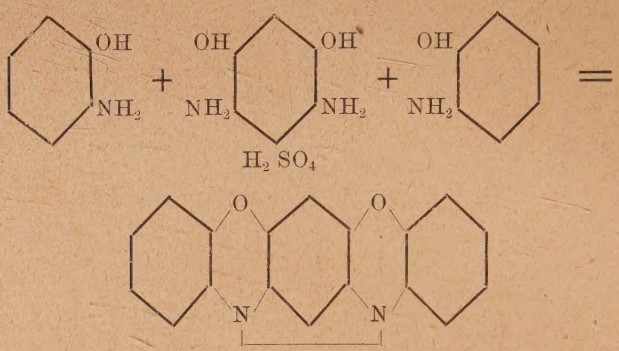
[1]) Vergl. E. Bernthsen B. B. 21. 1744.

[2]) Vergl. Schultz, Die Chemie des Steinkohlentheers.

[3]) Vergl. Nietzky B. B. 22. 3020.

[4]) Vergl. G. Fischer J. f. pr. Ch. 19. 317.

fort und stellte fest, dass der erhaltene Körper Triphendioxazin sei[5]). Es gelang ihm dies durch folgende Synthese:



o-Amidophenol + symm. H_2SO_4-Diamidoresorcin + o-Amidophenol = Triphendioxazin + $(NH_4)_2SO_4$ + 2 H_2O + 2 H

Die Oxydation ist also nach folgender Gleichung verlaufen:

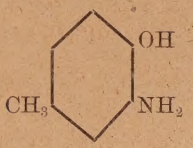
$$3\,C_6H_4\begin{matrix}OH\\NH_2\,.\,HCl\end{matrix} + 3\,O = C_{18}H_{10}N_2O_2 + NH_4Cl + 2\,HCl + 4\,H_2O.$$

Es war nun nicht uninteressant zu untersuchen, ob diese Fischer'sche Reaktion allgemeiner anwendbar sei auch auf andere HCl-o-Amidophenole. Die Versuche wurden ferner auch auf die Oxydationsprodukte der freien o-Amido-phenole ausgedehnt, da sich im Laufe der Untersuchung ergab, dass dieselben schöne, wohl charakterisierte Farbstoffe seien, die keineswegs identisch mit den Triphendioxazinen, wohl aber in diese überführbar sind.

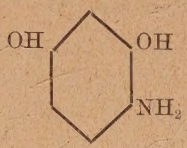
Wie schon aus der Formel des Phenoxazins und des Triphendioxazins ersichtlich ist, können hier nur o-Amidophenole in Betracht kommen, deren p-Stellungen unbesetzt sind. Meine in dieser Hinsicht unternommenen Versuche

[1]) Vergl. P. Seidel B. B. 23. 182.

bestätigten dies auch vollkommen. m-Amido-p-Kresol und Amidoresorin

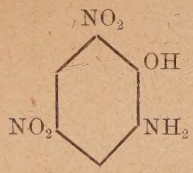


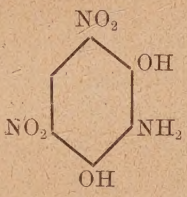
und



geben durch Oxydation sowohl in salzsaurer als auch in neutraler Löung Körper, die vollständig verschieden von unseren Farbstoffen sind.

Pikraminsäure und Styphnaminsäure

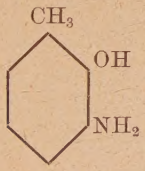




lassen sich durch den Sauerstoff der Luft nicht mehr oxydieren.

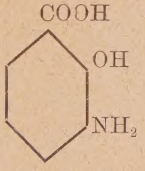
Als am leichtesten zugänglich wurden deshalb noch folgende o-Amidophenole untersucht:

o-Amido-Kresol



erhalten aus o-Nitro-o-Kresol vom Schmp. 69°[1]) und

o-Amidosalicylsäure



erhalten aus o-Nitrosalicylsäure[2]) vom Schmp. 126° (resp. 144°).

---

[1]) Vergl. Zinke u. Hebebrand A. 226. 72.
[2]) Vergl. Hübner A. 195. 37.

I.

Oxydation der HCl-Salze von o-Amido-phenolen.

Alle diese Oxydationen wurden in der von P. Seidel beschriebenen Art und Weise vorgenommen[1]), indem durch die Lösung der betreffenden HCl-o-Amidophenole in der 30 bis 40fachen Menge Wasser bei 100 ° ein Luftstrom getrieben wurde. Wesentlich bessere Ausbeuten erzielt man, wenn der Lösung noch etwas HCl-Anilin zugesetzt wird. Dasselbe befördert sowohl beim HCl-o-Amidophenol selbst als auch bei seinen Homologen die Bildung der betreffenden Farbstoffe. Bei ersterem wird sogar auf diese Weise Triphendioxazin als roter Niederschlag erhalten, der sich direkt aus Nitrobenzol umkrystallisieren lässt. Der von P. Seidel erwähnte braune Farbstoff, der ein Umkrystallisieren des Rohproduktes unmöglich macht, tritt hierbei nicht mit auf.

Das HCl-Anilin wirkt, wie es scheint, nur als Sauerstoffüberträger, da erstens bei Zusatz von HCl-o-Toluidin an Stelle des HCl-Anilins auch glatt Triphendioxazin erhalten wird und zweitens HCl-Anilin bei Zusatz zu den wässrigen Lösungen der anderen HCl-o-Amidophenole die Bildung der entsprechenden Homologen des Triphendioxazins wesentlich fördert, wenn auch nicht in dem Maasse wie bei diesem selbst. Erst ganz gegen Ende tritt das wegen seiner leichteren Löslichkeit gut zu entfernende Emeraldin auf, die erste Oxydationsstufe beim Übergang des HCl-Anilins in Anilinschwarz[2]), auf dessen Kosten wahrscheinlich zuerst die Oxydation des o-Amidophenols erfolgt.

Oxydation des HCl-o-Amidokresols.

Nach P. Seidels Vorschrift erhält man hier ein schwarzes Produkt mit grünem Metallglanz, das indessen nur Spuren krystallisierbarer Farbstoffe enthält. Bei Zusatz von HCl-Anilin zur wässrigen Lösung verläuft die Oxydation etwas besser, jedoch auch nicht glatt. Aus dem braunen Reaktionsprodukt lässt sich durch Xylol ein roter Körper

[1]) Vergl. P. Seidel B. B. 23. 183.
[2]) Vergl. Schultz, Die Chemie d. Steinkohlentheers.

ausziehen, der sich als ein Gemisch von zwei Farbstoffen herausstellte. Dieses wurde deshalb so lange mit siedendem Benzol behandelt, bis der Rückstand mit conc. $H_2 SO_4$ eine rein blaue Farbe gab. In der Benzollösung befindet sich ein anderer später zu beschreibender Farbstoff, der bei der Oxydation des freien o-Amidokresols ausschliesslich entsteht. Der rückständige Körper wurde aus Xylol krystallisiert. Rote, concentrisch gruppierte Blättchen, die in fast allen Lösungsmitteln die charakteristische grüne Fluorescenz des Triphendioxazins zeigen. Sie färben ebenso wie letzteres conc. $H_2 SO_4$ intensiv blau. Auch die übrigen Eigenschaften stimmen mit denen des Triphendioxazins fast vollkommen überein. Er bildet mit Säuren prachtvoll dunkelgrüne Salze und lässt sich zu einer Leukobase reduzieren. Er unterscheidet sich vom Triphendioxazin durch seine etwas leichtere Löslichkeit in heissem Pyridin, Xylol und Nitrobenzol, ferner dadurch, dass er sich mit Oxydationsmitteln vollständig zersetzt, während jenes unangegriffen bleibt. Aus diesem Grunde kann auch selbst mit alkalischer Permanganatlösung keine Carbonsäure erhalten werden. Die Verbrennung ergab folgende Resultate:

0,2216 g gaben 0,0979 g $H_2 O$
0,6232 g CO_2

0,1879 g gaben bei 748 B. und 18° t 14,9 cc N.

Für

$C_{18} H_7 N_2 O_2 (CH_3)_3$

	berechn.	gef.
H	4,88	4.91
C	76,83	76,74
N	8,54	8,97

Es ist somit das höhere Homologe des Triphendioxazins erhalten worden von der Zusammensetzung

$C_{18} H_7 N_2 O_2 (CH_3)_3$.

Oxydation der HCl-o-Amido-salicylsäure.

Wie schon erwähnt, wurde die Amido-salicylsäure erhalten durch Reduktion der o-Nitro-salicylsäure vom

Schmp. 126 (resp. ohne aq. 144°)[1]). Das HCl-Salz bildet weisse Nadeln, die aber beim Trocknen bei 100° einen Teil ihrer HCl verlieren.

Oxydiert man diesen Körper in wässriger Lösung mit Luft, so erhält man trotz aller angewandten Vorsichtsmassregeln stets ein schwarzes Pulver, woraus weder durch Krystallisation noch durch Sublimation ein fassbarer Körper zu erhalten ist.

Da hierbei die freien Carboxyle die Oxydation in ungünstigem Sinne beeinflusst haben konnten, so wurde derselbe Versuch mit dem Ester unternommen.

Trockne o-Nitro-salicylsäure wurde nach der gewöhnlichen Methode mit Alkohol und HCl-Gas esterifiziert. Die Ausbeute an Ester ist nahezu die theoretische. Er krystallisiert aus Alkohol-Äther in grossen Säulen vom Schmp. 46°. Durch Erhitzen des Silbersalzes der o-Nitro-salicylsäure mit Jodäthyl auf 140—190° ist von Hübner[2]) ein Ester erhalten worden, der jedoch mit dem meinigen nicht identisch zu sein scheint. Eine Zersetzung desselben durch kochendes Wasser, wie Hübner angiebt, konnte nicht nachgewiesen werden. Er ist sogar beständig beim Kochen mit Salzsäure. Zur Sicherheit wurde deshalb eine Analyse desselben gemacht.

0,5706 g gaben 1,0635 g CO_2
0,2268 g H_2O

Für

$$C_6H_3\begin{matrix}NO_2\\OH\\COOC_2N_5\end{matrix}$$

	berechnet	gefunden
C	51,1	50,83 %
H	4,26	4,42

Es ist also in der That der gesuchte Ester erhalten worden. Dies wurde ferner bewiesen durch das Verhalten des durch Reduktion mit Sn und HCl erhaltenen o-Amido-salicylsäureesters. Nach dem Ausfällen des Zinns und Einengen des Filtrats wurde das salzsaure Salz desselben in weissen Nadeln erhalten. Aus der Lösung wird durch Soda der Amido-

[1]) Vergl. Hübner A. 195. 37.
[2]) Vergl. Hübner A. 195. 34.

salicylsäureester gefällt, der aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisiert. Derselbe verhält sich ganz wie das o-Amidophenol selbst. Er ist leicht löslich in Säuren unter Bildung von Salzen, unlöslich in Sodalösung, etwas löslich in verdünntem Ammoniak, leichter in Alkalien. Beim Erhitzen verkohlt er, dabei zum Teil in o-Amidophenol übergehend.

Durch Oxydation des HCl-Salzes nach der früher erwähnten Methode ergiebt sich auch bei vorhergehendem Zusatz von HCl-Anilin zur Lösung ein rotbraunes Produkt, aus dem mit Xylol allerdings nur in geringer Menge ein in roten Nadeln krystallisierender Körper ausgezogen werden kann. Derselbe zeigt alle die den Triphendioxazinen charakteristischen Eigenschaften. Er färbt conc. H_2SO_4 intensiv blau und ist schwer löslich in fast allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von heissem Pyridin, Xylol und Nitrobenzol. Die Lösungen fluoreszeïren intensiv grün. Weitere Versuche, sowie eine Analyse, konnten aus Mangel an Material nicht ausgeführt werden. Es dürfte jedoch als sicher zu betrachten sein, dass wir es hier mit einem Triphendioxazintricarbonsäure-äthylester zu thun haben.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass sehr wohl auch andere HCl-o-Amidophenole mit unbesetzten p-Stellungen in Triphendioxazine übergeführt werden können. Es macht hierbei allerdings der 3. Substituent des Benzolkerns seinen Einfluss geltend und zwar, indem er selbst mit in Reaktion tritt, wie dies bei der nicht äthylierten Carboxylgruppe der Fall zu sein scheint, oder indem er noch nebenbei die Bildung eines anderen Körpers veranlasst, ohne sich dabei selbst zu verändern. Denn, wie im Vorhergehenden erwähnt wurde, bedingt der Substituent CH_3 die Bildung eines anderen roten Farbstoffes. Dieser unterscheidet sich wesentlich von dem entsprechenden Triphendioxazin. Er entsteht in reichlicherer Menge, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur, und ausschliesslich, wenn man freies o-Amido-Kresol oxydiert. Farbstoffe derselben Klasse entstehen auch bei der Oxydation anderer o-Amidophenole, und zwar zeigt sich insofern ein inniger Zusammenhang zwischen den Triphendioxazinen und jenen, als nur diejenigen o-Amidophenole befähigt sind, diese

neuen Farbstoffe zu bilden, deren HCl-Salze Triphendioxazine bilden können.

Bemerkenswert ist noch folgendes: Während, wie eben ausgeführt wurde, das o-Amido-Kresol mehr die Neigung zeigt, jenen neuen Farbstoff zu bilden, entsteht beim o-Amidophenol das Triphendioxazin leichter. HCl-o-Amidophenol bildet auch in der Kälte stets Triphendioxazin. Letzteres entsteht noch in reichlicher Menge, wenn man heisse Lösungen von freiem o-Amido-phenol oxydiert (unter direkter Abspaltung von Ammoniak). Nur bei gewöhnlicher Temperatur entsteht ausschliesslich der zweite Farbstoff. Es lag deshalb nahe, auch die letzteren Körper einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen.

II.

Oxydation freier o-Amido-phenole.

Diese Oxydationen erfolgen glatt durch Stehenlassen der wässrigen Lösung des betreffenden o-Amido-phenols (1 Thl. in 100 Thl. H_2O) an der Luft. Da dies aber in neutraler Lösung nur sehr langsam vor sich geht, so ist es gut, etwas Soda oder Ammoniak zuzusetzen und einen Luftstrom durch die Lösung zu treiben. Schneller noch kommt man zum Ziel, wenn man das o-Amido-phenol mit einer wässrigen, schwach ammoniakalischen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd behandelt.

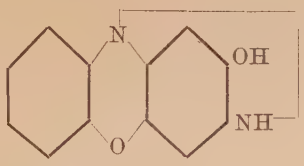
An dieser Stelle sei bemerkt, dass man zur Darstellung des Farbstoffs Amido-phenol nehmen muss, das durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure und nicht mit Schwefelammon dargestellt worden ist. Bei dem auf letztere Art und Weise erhaltenen erfolgte, auch wenn es mehrere Male umkrystallisiert wurde, die Oxydation bedeutend schwerer. Es traten ausserdem Spuren von schwefelhaltigen Farbstoffen auf, die nur sehr schwer durch Umkrystallisation zu entfernen sind.

Man erhält auf die angegebene Weise aus o-Amidophenol einen roten Körper, der in dunkelroten, kleinen Nadeln sublimiert und conc. H_2SO_4 rot färbt.

Zur Reinigung wurde das ausgeschiedene Produkt mehrere Male aus Pyridin umkrystallisiert und wurde so in kleinen

roten Nadeln erhalten. Die Ausscheidung des Farbstoffs dauert oft ziemlich lange, da derselbe in der Hitze mit Pyridin eine Verbindung einzugehen scheint, die sich beim Erkalten wieder zerlegt. Allen seinen Eigenschaften nach ist dieser Körper identisch mit dem von Zinke und Hebebrand durch Behandlung von o-Amido-phenol mit Chinon erhaltenen Farbstoff[1]). Letzteres wirkt hierbei nur als Oxydationsmittel. Derselbe wurde einige Male nach der daselbst angegebenen Methode dargestellt. Dieselbe eignet sich vorzüglich zur schnellen Darstellung des Körpers, doch ist Chinon ein in grösseren Mengen immerhin noch schwierig zu beschaffender Körper. Das billigere Chloranil eignet sich hier nicht als Oxydationsmittel, da es wegen seiner sauren Eigenschaften auch die Bildung von Triphendioxazin veranlasst.

Da auf Grund der von Zinke und Hebebrand angegebenen Versuche eine Konstitutionsformel nicht aufgestellt werden kann[2]), so wurde die Untersuchung des Körpers und seiner Derivate von neuem aufgenommen. Dieselben ergaben, dass der Körper ein Oxy-phenoxazin-imid sei von folgender Konstitution:



Er hat also die Zusammensetzung $C_{12}H_8N_2O_2$ und nicht $C_{12}H_9N_2O_2$ (resp. $C_{24}H_{18}N_4O_4$). Zinkes Analysen stimmen besser für die zweite Formel, die meinigen besser für die erste. Einerseits ist aber ein Mindergehalt von einem Wasserstoffatom bei diesen hochmolekularen Körpern durch Analysen schwer nachweisbar, andererseits verbrennen alle diese Körper schwer, so dass leicht etwas zu wenig Kohlenstoff gefunden wird. Daher stimmen auch Zinkes Analysen

[1]) Vergl. Zinke u. Hebebrand A. 226. 60.

[2]) Vergl. Zinke u. Hebebrand A. 226. 75 u. 76.

mit mehreren der meinigen vollkommen überein. Sie werden deshalb im folgenden mit angeführt:

1) 0,4592 g gaben 1,1374 g CO_2
0,1696 g H_2O

2) 0,3417 g „ 0,8505 g CO_2
0,1165 g H_2O

3) 0,3410 g „ 0.8498 g CO_2
0,1285 g H_2O

1) 0,3214 g gaben bei 746 B und 15° C 37,8 cc N.
3) 0,3510 gaben bei 741,8 B und 21° C 40,8 cc N.

Für $C_{12} H_8 N_2 O_2$

	berechnet	gefunden		
C	67,92 %	1) 67,55	2) 67.88	3) 67,97
H	3,77	4,1	3,79	4,2
N	13,21	13,45	—	12,92

gefunden von Zinke u. Hebebrand

a)	b)	c)
67,43	67,75	67,73
4,31	4,22	4,05
12,74	12,92	—

1) und 2) wurden aus Pyridin, 3) aus Nitrobenzol krystallisiert.

Acetylverbindung:

0,2383 g gaben 0,5758 g CO_2
0,0898 g H_2O

0,2306 g gaben bei 755,4 B und 13° C 22,2 cc N.

Für $C_{12} H_7 N_2 O_2 (CH_3 CO)$

	berechnet	gefunden	von Zinke gefunden	
C	66,14	65,90	a) 65,33	b) 65,86 %
H	3,94	4,19	4,44	4,53
N	11,03	11,26	10,98	—

Wie schon Zinke erwähnt, wird die Acetylverbindung von $Cr O_3$ in Eisessig bei kurzem Erwärmen nur wenig angegriffen, besitzt aber danach eine schön gelbrote Farbe. Eine Stickstoffbestimmung stimmt auf die unveränderte Acetylverbindung.

0,2733 g gaben bei 743,8 B und 20° C 27,6 cc N.

Für $C_{12} H_7 N_2 O_2 (CH_3 CO)$

	berechnet	gefunden
N	11.03	11,24 %

Es findet also hierbei nur die Zerstörung einer ganz geringen, die Analyse nicht beeinflussenden Beimengung statt. Übrigens wird die Acetylverbindung bei stärkerer Einwirkung vollständig zersetzt.

Von Homologen des Farbstoffs wurden dargestellt:

1) Das Oxydationsprodukt des o-Amido-Kresols[1]).

Dasselbe krystallisiert aus Pyridin in roten Nadeln. Es färbt conc. Schwefelsäure ebenfalls rot und verhält sich im übrigen grad so wie das Oxyphenoxazinimid selbst.

0,3728 g gaben 0,1710 g H_2O
0,9587 g CO_2
0,2348 g gaben bei 745,5 B und 20° C 24,8 cc N.

Für $C_{12}H_6N_2O_2(CH_3)_2$

	berechnet	gefunden	v. Zinke gefunden
C	70,0	70,13	69,63
H	5,0	5,1	5,4
N	11,7	11,8	—

Die Acetylverbindung desselben wurde aus Eisessig krystallisiert.

0,2913 g gaben 0,1373 g H_2O
0,7260 g CO_2

Für $C_{12}H_5N_2O_2\begin{matrix}(CH_3)_2\\CH_3CO\end{matrix}$

	berechnet	gefunden	v. Zinke gefunden
C	68,1	67,97	65,25
H	4,97	5,24	5,33

Zinke verbrannte diesen Körper im offenen Rohr und daraus erklärt sich auch, wie er selbst angiebt, die Differenz im Kohlenstoffgehalt.

2) Das Oxydationsprodukt des o-Amido-salicylsäureesters.

Die freie o-Amido-salicylsäure verwandelt sich ebenso wie ihr salzsaures Salz (s. S. 8) durch Oxydation in einen

[1]) Vergl. A. 226. 73.

schwarzen, amorphen Körper. Es wurde deshalb auch hier derselbe Versuch mit dem Ester unternommen. Derselbe oxydiert sich schwieriger als die übrigen o-Amido-phenole. Es wurde deshalb hier Chinon als Oxydationsmittel benutzt und nach der von Zinke und Hebebrand angegebenen Art und Weise verfahren[1]). Es ergiebt sich so ein rotbrauner Körper, der aus Pyridin in feinen roten Nadeln krystallisiert. Er färbt conc. Schwefelsäure rot und verhält sich im übrigen grad so wie die vorhergehenden Oxy-phenoxazin-imide.

0,3122 g gaben 0,1274 g H_2O
0,6934 g CO_2

Für $C_{12}H_6N_2O_2(COOC_2H_5)_2$

	berechnet	gefunden
C	60,7	60,57
H	4,5	4,53

Also verhalten sich auch bei der Oxydation in neutraler Lösung die Homologen des o-Amido-phenols mit unbesetzten p-Stellungen ganz analog dem o-Amido-phenol selbst.

Alle ferneren Beobachtungen Zinkes über die Eigenschaften dieser Farbstoffe kann ich nur bestätigen. Dieselben sind einsäurige Basen, vermögen jedoch auch mit 1 Molekül einer zweibasischen Säure Salze zu bilden. Die Analysen, die Zinke von den Salzen angiebt, stimmen ebenso für die Formel $C_{12}H_8N_2O_2$ als für $C_{12}H_9N_2O_2$, so dass ich dieselben nicht noch einmal wiederholte.

Beim Erhitzen mit Alkalien oder mit $Ba(OH)_2$ zersetzt sich unser Farbstoff in o-Amido-phenol, Ammoniak etc. Als Zwischenprodukt entsteht hierbei ein roter, alkalilöslicher Körper. Auch mir gelang es nicht, denselben in zur Analyse ausreichender Menge zu bekommen.

In alkoholischem Ammoniak oder Alkalien löst sich das Oxy-phenoxazin-imid. In wässrigem Ammoniak ist es so gut wie unlöslich. Die Anwesenheit eines Hydroxyls ist aber dennoch aus später anzugebenden Gründen sehr wahrscheinlich. In der That ist unser Körper, wenn auch schwer, so doch etwas in wässrigem Alkali löslich. Deshalb erhält man auch das obenerwähnte rote Zwischenprodukt bei Zersetzung

[1]) Vergl. A. 226. 61.

unseres Körpers mit Alkalien nach dem Neutralisieren des Filtrats nie rein, sondern gemengt mit unzersetztem Oxyphenoxazinimid. Letzteres löst sich erst bei Zusatz überschüssiger Salzsäure wieder. Etwas andere Resultate als Zinke und Hebebrand erhielt ich bei den Analysen des Einwirkungsproduktes von HNO_3 auf die Acetylverbindung und von HNO_2 auf das Oxy-phenoxazin-imid selbst.

Ersteres entsteht, wenn man die Acetylverbindung in Eisessig löst und unter Zusatz von wenig starker Salpetersäure schwach erwärmt[1]). Man muss aber hierbei sehr vorsichtig und mit nur sehr kleinen Mengen arbeiten, da sonst vollständige Zersetzung eintritt. Der entstandene Körper krystallisiert aus Eisessig oder Nitrobenzol in charakteristischen goldgelben Tafeln.

1) 0,4529 g gaben 0,1213 g H_2O
0,8789 g CO_2
2) 0,2938 g gaben 0,0889 g H_2O
0,6047 g CO_2

0,3889 g gaben 47,6 cc N bei 13° C und 752,6 B.

Für	$C_{12}H_6N_2O_2\begin{matrix}CH_3\\NO_2\end{matrix}CO$	1)	2)
C	56,2 %	56,28	56,13
H	3,01	3,16	3,36
N	14,08	14,27	—

Bei dieser Reaktion ist also einfach eine Nitrogruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms getreten.

Zinke und Hebebrand fanden
57,09 % C, 3,49 % H und 13,99 % N

und berechnen daraus die Formel $C_{24}H_{15}(NO_2)N_3O_6$. Dieselbe würde durch die obige einfachere zu ersetzen sein. Die Analyse ergiebt leicht zu hohe Resultate, weil bei der Nitrierung immer ein Teil der Acetylverbindung unangegriffen bleibt. Letztere ist nur durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Nitrobenzol herauszubringen. Sie bleibt schliesslich im Lösungsmittel zurück, worin sie leicht nachweisbar ist durch Einengen des letzteren. Oxalsäure (nach Zinke durch Oxydation der Acetyle entstanden) tritt in der rückständigen

[1]) Vergl. Zinke u. Hebebrand A. 226. 66.

Lösung auf, weil eben auch hier, wie bei fast jeder Nitrierung, ein Teil des Körpers verbrennt. Arbeitet man nicht ganz vorsichtig, so verbrennt alles zu Oxalsäure, CO_2 und Wasser.

Zinke glaubt, die Formel des Farbstoffs verdoppeln zu müssen, weil seine Formel dieses Nitroproduktes nur eine Verbindung mit 24 Atomen Kohlenstoff zulässt[1]). Nach meinen Untersuchungen steht also jetzt der einfachen Formel $C_{12}H_8N_2O_2$ nichts mehr entgegen.

Reduktion des Acetylnitrofarbstoffs mit Zinn und Salzsäure ergiebt ein in feinen, weissen Nadeln krystallisierendes Zinndoppelsalz. Nach dem Entzinnen scheidet sich durch NH_3 die Leukobase des Acetylamidofarbstoffs ab, die aber durch Oxydation sofort in kleine rote Nadeln übergeht. Letztere können aus Pyridin krystallisiert werden. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist dies das Acetyl-amido-oxyphenoxazinimid, da die Acetylgruppe bei diesen Körpern mit Säure nur schwer abgespalten wird.

Um zu dem freien Nitrofarbstoff zu gelangen, wurde die Acetylnitroverbindung sehr vorsichtig bei 40° mit verdünnter Natronlauge behandelt. Nach und nach geht der Körper mit intensiv dunkelroter Farbe in Lösung. Beim Erkalten scheidet sich das in überschüssigem Alkali schwer lösliche Natriumsalz des Nitrofarbstoffes ab. In der Lösung befindet sich Natriumacetat. Behandelt man jenes mit verdünnten Säuren, so scheiden sich feine gelbe Nadeln ab.

0,2311 g gaben 0,4735 g CO_2
0,0575 g H_2O

Für $C_{12}H_7N_2O_2(NO_2)$

	berechnet	gefunden
C	56,03	55,88
H	2,72	2,76

Durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid geht dieser Körper wieder in die charakteristischen, hexagonalen Blättchen der Nitroacetylverbindung über.

[1]) Vergl. A. 226. 76.

Einwirkung von salpetriger Säure auf den Farbstoff.

Diese Reaktion verläuft nach Zinke und Hebebrand[1]) gemäss folgender Gleichung:

$$C_{12}H_9N_2O_2 + 4HNO_2 = C_{12}H_5N_2O_2 \cdot NO + 4H_2O + 3NO.$$

Nach meinen Versuchen verläuft dieselbe jedoch folgendermaassen:

$$C_{12}H_8N_2O_2 + HNO_2 = C_{12}H_7N_2O_2(NO) + H_2O.$$

Es wurde zunächst festgestellt, dass zur Darstellung nicht 4 Moleküle Natriumnitrit auf 1 Molekül Farbstoff nötig seien, sondern nur 1 Molekül. Dieses ist sehr leicht zu verfolgen, da die blutrote Farbe der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes in Gelbrot umschlägt, wenn alles Oxy-phenoxazinimid umgesetzt ist. Dieses tritt allerdings oftmals erst nach einiger Zeit ein. Amylnitrit wirkt in demselben Sinn auf den Farbstoff; nur geht hierbei die Reaktion äusserst langsam vor sich.

Der entstehende Körper ist sehr unbeständig und zersetzt sich schon zum Teil beim Erwärmen mit Wasser, ferner mit wässrigem Ammoniak und Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur, ebenso mit allen Lösungsmitteln beim Erhitzen, sodass an eine glatte Umkrystallisation nicht zu denken ist. Eisessig zersetzt ihn schon nach kürzerem Kochen vollständig, sodass Zinke und Hebebrand kaum ein ganz reines Produkt analysiert haben können. Die Zersetzung ist leicht zu verfolgen durch die Färbung, die der Körper concentrierter Schwefelsäure erteilt. Der reine färbt diese intensiv grün, das Zersetzungsprodukt schmutzig braun. Um nun wenigstens zu einem annähernd reinen Produkt zu gelangen, wurde bei der Darstellung von ganz reinem Material ausgegangen, einmal möglichst schnell aus Alkohol umkrystallisiert und das spurenhaft entstandene Zersetzungsprodukt mit kaltem Alkohol ausgewaschen. Letzteres ist ein brauner, alkalilöslicher Körper, der nicht sublimiert oder krystallisiert werden kann.

Der Farbstoff wird auf die angegebene Weise in roten Blättchen erhalten. Wie eine qualitative Probe ergab, ist

[1]) Vergl. A. 226. 68.

er nicht chlorhaltig, trotzdem er aus dem salzsauren Salz des Farbstoffs dargestellt wurde. Mit Anilinen oder Phenolen in alkalischer Lösung behandelt, giebt er keine Reaktion. Es dürfte also wohl keine Diazoverbindung vorliegen.

0,2351 g gaben 0,5139 g CO_2
0,0624 g H_2O
0,2516 gaben 39,2 cc N bei 16 ° C und 752 B.

Für $C_{12}H_7N_2O_2(NO)$

	berechnet	gefunden	v. Zinke gef.
C	59,75	59,61	60,12
H	2,90	2,95	2,35
N	17,4	17,9	17,91

Die Analyse spricht also für ein Mononitrosoprodukt, und die Reaktion wird deshalb nach der oben erwähnten Gleichung verlaufen sein.

Der erhaltene Körper zeigt auch die für alle Nitrosokörper charakteristische Liebermannsche Reaktion: Er löst sich in conc. Schwefelsäure mit grüner Farbe; fügt man jetzt Phenol oder Resorcin hinzu, so schlägt die Farbe in das für Liebermannsche Farbstoffe charakteristische Blau um. Verdünnt man und übersättigt mit Alkali, so entsteht eine blauviolette Lösung.

Mit Essigsäureanhydrid scheint der Nitrosofarbstoff eine Acetylverbindung zu bilden. Doch ist das Reaktionsprodukt so stark mit Zersetzungsprodukten verunreinigt, dass an eine Analyse nicht zu denken ist.

Die Nitrosogruppe sitzt nicht im Kern, da sie durch Oxydationsmittel nicht verändert wird. Bei Behandlung der Nitrosoverbindung in Eisessiglösung mit starker Salpetersäure entsteht sogar ein Nitroderivat derselben. Da sich dieser schon von Zinke erhaltene Körper durch seine Beständigkeit auszeichnet, wurde er weiter untersucht. Derselbe lässt sich im Gegensatz zur Nitrosoverbindung selbst ohne Zersetzung aus Nitrobenzol oder Eisessig umkrystallisieren. Es verleiht also hier die Nitrogruppe dem Molekül grössere Beständigkeit. Trotz seines guten Aussehens ist jedoch auch er schwer analysenrein zu bekommen, da das Rohprodukt wahrscheinlich nicht umgesetzte Nitrosoverbindung enthält, deren

Zersetzungsprodukte schwer zu entfernen sind. Grosse, rote Nadeln.

0,2337 g gaben 0,4337 g CO_2
0,0499 g H_2O

0,2224 g gaben 38,8 cc N bei 18 ° C und 746,3 B.

Für $C_{12}H_6N_2O_2\begin{matrix}NO\\NO_2\end{matrix}$

	berechnet	gefunden
C	50,35	50,61 %
H	2,1	2,37
N	19,58	19,7

Auch er zeigt die Liebermannsche Reaktion. Die rote Lösung desselben in conc. Schwefelsäure geht bei Phenol oder Resorcinzusatz in blaugrün über. Nach dem Verdünnen und Übersättigen mit Ammoniak entsteht eine blaue Lösung.

Dieser Nitronitrosokörper zersetzt sich mit Ammoniak oder Alkalien sehr leicht, so dass Salze nicht erhalten werden können. Er lässt sich jedoch ohne Zersetzung acetylieren durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. Es ensteht ein in gelbbraunen, glänzenden Blättchen krystallisierender Körper, der löslich ist in Nitrobenzol und heissem Eisessig, aber bedeutend leichter als die Nitronitrosoverbindung.

0,1189 g gaben 17,7 cc N bei 13 ° C und 745 B.

Für $C_{12}H_5N_2O_2\begin{matrix}NO\\NO_2\\CH_3\,CO\end{matrix}$

	berechnet	gefunden
N	17,08	17,2 %.

Weiter habe ich mich noch mit der **Leukobase des Oxy-phenoxazin-imids** beschäftigt, hauptsächlich um festzustellen, dass dieselbe wieder ein o-Amido-phenol eines höheren Kohlenwasserstoffs sei. Dieses ist an und für sich wahrscheinlich, da der Farbstoff entstanden ist durch Zusammentritt zweier Moleküle o-Amido-phenol ohne Wasser- oder Ammoniak-Abspaltung.

Zinke und Hebebrand geben an, dass Zinnchlorür

reduzierend auf den Farbstoff einwirkt[1]), doch haben sie die entstehende Base nicht weiter untersucht.

Um zunächst festzustellen, wieviel Wasserstoffatome der Farbstoff hierbei addiert, wurde eine titrierte Lösung von Zinnchlorür zu der Lösung desselben in heisser verdünnter Salzsäure gegeben bis zur vollständigen Entfärbung.

4,24 g $C_{12} H_8 N_2 O_2$ brauchten 3,61 g Zinnchlorür.

Für 2 Wasserstoffatome berechnet sich 3,78 g Zinnchlorür.

Die Formel der Leukobase wird also $C_{12} H_{10} N_2 O_2$ sein. Der geringe Minderverbrauch an Zinnchlorür hat seinen Grund in der Bildung eines selbst beim Kochen schwer löslichen Zinndoppelsalzes, das den Farbstoff umhüllt und seine vollständige Reduktion hindert.

Auch Zinkstaub und Essigsäure oder Alkalien lassen sich als Reduktionsmittel verwenden. Doch gelingt die Reindarstellung der Leukobase auf diese Weise schwer, da sie sich im feuchten Zustand sofort an der Luft oxydiert unter Bildung des ursprünglichen Farbstoffs. Dieses geschieht schon beim Filtrieren.

Leichter kommt man zum Ziele, wenn man Phenylhydrazin als Reduktionsmittel wählt, da man hier unter Ausschluss von Wasser arbeiten kann. Bei dieser Reaktion spaltet sich jenes in 1 Mol. Benzol, 2 Stickstoff- und 2 Wasserstoffatome, welch letztere sich dem Farbstoff hinzuaddieren[2]).

Der Farbstoff wurde in Xylol suspendirt unter Zusatz eines kleinen Überschusses von Phenylhydrazin und kurze Zeit auf 60–80 °C erhitzt. Setzt man dies länger fort oder geht mit der Temperatur höher, so tritt Ammoniakgeruch auf. Die Reduktion erfolgt unter reichlicher Stickstoffentwickelung. Man kühlt ab, filtriert und krystallisiert den Niederschlag aus viel heissem Xylol unter Zusatz einer Spur Phenylhydrazin um. Nach dem Auswaschen des Niederschlages mit wasserfreiem Äther erhält man gelbliche, kleine Nadeln, die in trockenem Zustand ziemlich beständig, in feuchtem jedoch sofort wieder in den Farbstoff $C_{12} H_8 N_2 O_2$ übergehen.

[1]) Vergl. A. 226. 64.

[2]) Vergl. P. Seidel B. B. 23. 186 Anm.

Sie sind identisch mit dem Körper, der durch Reduktion des Farbstoffs mit Zinnchlorür entsteht.

0,3422 g gaben 0 8422 g CO_2
0,1469 g H_2O
0,2830 g gaben 30,2 cc N bei 7 ° C und 750,5 B.

Für $C_{12}H_{10}N_2O_2$

	berechnet	gefunden
C	67,3	67,12 %
H	4,67	4,77
N	13,08	12,8.

Die Leukobase ist in fast allen Lösungsmitteln schwer löslich, doch etwas leichter als der Farbstoff selbst. In Basen, sowie in anorganischen Säuren löst sie sich leicht unter Bildung von Salzen.

Kocht man sie mit Essigsäureanhydrid, so treten 3 Acetylgruppen ein, doch lassen sich auch Zwischenprodukte isolieren. Schneller gelingt die Darstellung dieser Acetylverbindung, wenn man den Farbstoff selbst längere Zeit mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid kocht. Die Triacetylleukobase krystallisiert aus Äther-Alkohol in grossen, farblosen monoklinen Säulen. Der Schmelzpunkt ist auch bei dem ganz reinen Material ungenau. Von 180 ° an beginnt die Substanz zu erweichen unter Essigsäureabspaltung. Mit Natronlauge kann man sie wieder zur Leukobase verseifen, die sich dann sofort durch Oxydation in den ursprünglichen Farbstoff zurückverwandelt.

0,2152 g gaben 0,5013 g CO_2
0,1009 g H_2O
0,2389 g gaben 18,3 cc N bei 21 ° C und 750 B.

Für $C_{12}H_7N_2O_2(CH_3CO)_3$

	berechnet	gefunden
C	63,53	63,53 %
H	4,71	5,20
N	8,24	8,55.

Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt spaltet die Verbindung nach und nach Essigsäure ab, die deutlich am Geruch zu erkennen ist.

Am besten geschieht dies durch schnelles Erhitzen auf dem Sandbad unter starkem Umrühren, bis gelbe Dämpfe

auftreten. Nach dem Erkalten erstarrt die Masse zu einem gelben glasartigen Körper. Derselbe ist schon in der Kälte leicht löslich in vielen Lösungsmitteln, etwas schwerer in Äther, fast unlöslich in Wasser, Ligroïn und Petroläther. Eine Lösung des Körpers ist äusserst schwer zur Krystallisation zu bringen und erstarrt die Masse erst nach wochenlangem Stehen im Exsiccator. Zur Reinigung wurde die Benzollösung mit Tierkohle gekocht, filtriert und das Benzol verdunstet, der Rückstand mit möglichst wenig wasserfreiem Äther gewaschen. Charakteristische, hexagonale farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 140 °.

Da nun zu vermuten war, dass die Leukobase wieder ein o-Amido-phenol sei, ausserdem die Essigsäureabspaltung glatt und ohne Verharzung erfolgt und endlich der entstandene Körper ganz die Eigenschaften einer Äthenylbase zeigt, so wird er nach folgender Gleichung entstanden sein:

$$C_{12}H_7N_2O_2(CH_3CO)_3 = (C_{12}H_6NO)\begin{matrix}CH_3CO\\O\\N\end{matrix}\!\!>\!C.CH_3 + CH_3COOH.$$

Ein Stickstoffbestimmung bestätigte dies:

0,1556 g gaben bei 19 ° C und 750,5 B 14.1 cc N.

Für $C_{16}H_{12}N_2O_3$

	berechnet	gefunden
N	10,2 %	10,23 %.

Die Leukobase des Farbstoffs ist also ein o-Amido-phenol

$$(C_{12}H_8NO)\begin{matrix}OH\ (1)\\NH_2\ (2).\end{matrix}$$

Damit stimmen auch die anderen Eigenschaften derselben überein. Sie ist als Amidokörper löslich in verdünnten Säuren, als Phenol wiederum löslich in Alkalien, schwer löslich in wässrigem Ammoniak.

Die Äthenylbase zeigt ferner noch die merkwürdige Eigenschaft, dass sie beim Stehen an der Luft in wasserhaltigen Lösungsmitteln nach und nach in die Acetylverbindung des Farbstoffs übergeht. Hierbei wird wahrscheinlich erst Wasser addiert und der Sauerstoff der Luft wirkt dann auf das entstehende Produkt sofort oxydierend.

Um womöglich die Amidogruppe zu entfernen, wurde versucht, das salzsaure Salz der Leukobase,

$$(C_{12}H_7NO)\begin{matrix}OH\\NH_2.HCl,\end{matrix}$$

welches in farblosen Nadeln krystallisiert, zu diazotieren. Lässt man auf die alkoholische Lösung dieses Salzes Amylnitrit, Äthylnitrit oder salpetrige Säure einwirken, so bildet sich nicht die erwartete Diazoverbindung, sondern die genannten Körper wirken nur oxydierend. Es entsteht glatt das Oxyphenoxazinimid resp. bei weiterer Einwirkung von salpetriger Säure die Nitrosoverbindung desselben.

Es seien hier ferner noch einige Reaktionen des Oxyphenoxazin-imids angeführt, die allerdings meist negativen Erfolg hatten, dennoch aber zur Aufklärung der Konstitution beitragen oder doch erwähnenswert sind.

Die Leukobase giebt, ebenso wie der Farbstoff selbst, bei der Destillation mit Zinkstaub fast nur Kohle. Wie schon Nietzky[1]) angiebt, scheinen sich alle Phenoxazine bei dieser Reaktion zu zersetzen.

Erhitzt man den Farbstoff im Einschlussrohr mit verd. Salzsäure auf 130 °, so erhält man neben Kohle und anderen Zersetzungsprodukten etwas Triphendioxazin. Der Farbstoff aus o-Amido-Kresol giebt unter den gleichen Bedingungen neben Kohle nur o-Amido-Kresol.

Mit Hydroxylamin oder seinem salzsauren Salz erhält man keine Reaktion, ebensowenig mit salzsaurem Phenylhydrazin. Freies wirkt, wie schon erwähnt, reduzierend.

Ein Versuch, den Farbstoff zu äthylieren, gelang nicht. Denn beim Kochen mit Natronlauge und Bromäthyl zerlegte er sich unter Entwickelung von Ammoniak. Im Einschlussrohr konnte mit Bromäthyl (oder Jodäthyl) ebenfalls kein Resultat erzielt werden, da die freiwerdende Säure den Farbstoff zerlegt.

Chlorkohlenoxyd wirkt auch nicht glatt ein. Es entstehen Zersetzungsprodukte, die nicht zur Krystallisation zu bringen sind.

---

[1]) Vergl. Nietzky B. B. 22. 3020.

Ferner ist noch zu erwähnen, dass o-Amido-phenetol

$$C_6 H_4 \begin{matrix} OC_2 H_5 \\ N H_2 \end{matrix}$$

durch schwache Oxydationsmittel nicht angegriffen, durch stärkere jedoch vollständig zersetzt wird.

Acetyl-o-Amido-phenol[1])

$$C_6 H_4 \begin{matrix} OH \\ NH.\, CH_3\, CO \end{matrix}$$

wird von schwachen Oxydationsmitteln ebenfalls nicht angegriffen; mit stärkeren entstehen Körper, die ebenfalls nichts mit unseren Farbstoffen gemein haben.

Ueber die Konstitution dieser Farbstoffe.

Aus dem Mitgeteilten ergiebt sich folgendes:

Farbstoffe der Reihe $C_{12} H_8 N_2 O_2$ entstehen nur aus o-Amido-phenolen, deren p-Stellungen zum Hydroxyl und zur Amidogruppe unbesetzt sind. Sucht man andere o-Amido-phenole zu oxydieren, so erhält man kompliziertere Körper oder auch gar keine Reaktion. Wie schon Zinke und Hebebrand betonen[2]), muss ferner sowohl die Hydroxyl- als auch die Amido-gruppe an der Bildung des Farbstoffs beteiligt sein, da o-Amidophenetol und Acetyl-o-Amidophenol einen ähnlichen Farbstoff nicht zu liefern vermögen.

Der Körper ist weiter aus 2 Molekülen o-Amidophenol entstanden nach der Gleichung:

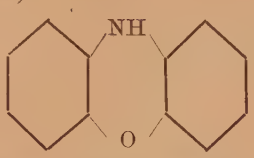
$$C_6 H_4 \begin{matrix} OH \\ NH_2 \end{matrix} + C_6 H_4 \begin{matrix} OH \\ NH_2 \end{matrix} = C_{12} H_8 N_2 O_2 + 6\, H.$$

Es könnten also sehr wohl die Amido- und die Hydroxylgruppe des ersten Moleküls in die p-Stellungen zu denselben Gruppen im Kern des zweiten Moleküls eingegriffen haben, indem dabei die Wasserstoffatome des Hydroxyls und der Amidogruppe im ersten und zugleich die betreffenden Wasserstoffatome des Kerns im zweiten Molekül wegoxydiert worden sind.

[1]) Vergl. Zinke A. 226. 69 Anmerk.

[2]) Vergl. ebendaselbst S. 75.

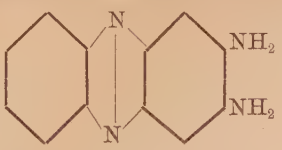
Es müsste dann ein Derivat des von Bernthsen entdeckten Phenoxazins[1])



entstanden sein. Diese Ansicht wird wahrscheinlich durch eine im Vorhergehenden erwähnte Reaktion des Farbstoffs. Beim Erhitzen desselben mit verd. Salzsäure im Einschlussrohr entsteht neben anderen Körpern auch Triphendioxazin, ein Abkömmling des Phenoxazins.

Weiter spricht hierfür noch die Entstehungsweise der Körper $C_{12} H_8 N_2 O_2$, die derjenigen der Triphendioxazine ganz analog ist. Wie früher ausgeführt wurde, entstehen sogar oft beide Körper nebeneinander bei ein und derselben Reaktion.

Auch muss noch die Ähnlichkeit dieser Reaktion mit der Oxydation der o-Phenylendiamine erwähnt werden. Nach Fischer und Hepp[2]) und ferner Nietzky[3]) bilden letztere hierbei Diamidophenazine von der Konstitution:



Es ist somit wenigstens wahrscheinlich, dass unser Körper ein Phenoxazinabkömmling ist.

Durch die vorhergehenden Untersuchungen über die Eigenschaften des Farbstoffs wurde nun noch folgendes nachgewiesen: Der Körper ist eine Base. Er bildet mit einem oder auch zwei Molekülen einer einbasischen Säure krystallinische Salze. In Alkalien ist er, wenn auch nur wenig, so doch etwas löslich. Führt man eine Nitrogruppe an Stelle eines Wasserstoffs ein, so wird er leicht löslich in

---

[1]) Vergl. E. Bernthsen B. B. 20. 942.
[2]) Vergl. Fischer und Hepp B. B. 23. 841.
[3]) Vergl. Nietzky B. B. 22. 3039.

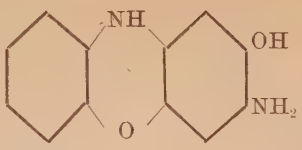
Ammoniak und Alkalien, während die Löslichkeit in Säuren stark vermindert wird.

Es könnte der Körper also ein Hydroxyl enthalten, das sich leicht acetylieren lässt. Allerdings müssten die sauren Eigenschaften dieser Gruppe im Farbstoff selbst stark vermindert werden durch eine sie beeinflussende andere Gruppe, wie dies z. B. im o-Amido-phenol geschieht.

Schon der Bildung des Körpers nach aus 2 Molekülen o-Amidophenol konnte vermutet werden, dass dies der Rest einer zur Hydroxylgruppe in o-Stellung befindlichen Amidogruppe sei.

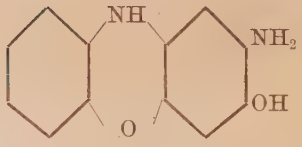
Dies wurde bestätigt durch die Untersuchung der Leukobase des Farbstoffs. Dieselbe charakterisiert sich als ein o-Amido-phenol eines höheren Kohlenwasserstoffs, also nach den im Vorhergehenden erwähnten Gründen als das des Phenoxazins von der folgenden Konstitution:

a)

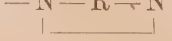


oder

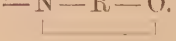
b)



Dieser Körper, der an und für sich nicht gefärbt sein kann, wird zum Chromogen[1]) durch Entstehung einer farbgebenden Gruppe. Diese, das Chromophor, wäre in diesem Falle entweder



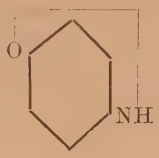
oder



[1]) Vergl. O. N. Witt B. B. 9. 522.

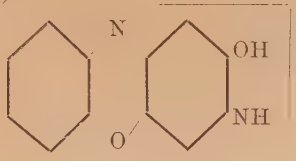
Danach müsste das Chromogen entweder ein Derivat des hypothetischen

Chinondiimids oder des Chinonimids



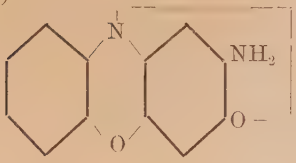
sein und also die Konstitution haben:

a)



oder

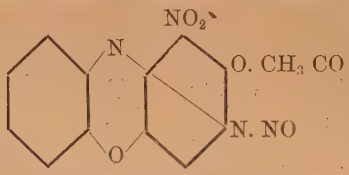
b)



Nach den früheren Untersuchungen giebt aber unser Farbstoff mit HCl-Hydroxylamin oder HCl-Phenylhydrazin keine Reaktion, ebensowenig bildet er eine Diazoverbindung. Also dürfte Formel b) ausgeschlossen sein.

Da sich nun aber eine Nitrosoverbindung darstellen lässt, die sicher die Nitrosogruppe nicht im Kern enthält, so müssen wir Formel a) als die richtigere ansprechen. Damit steht allerdings in Widerspruch, dass sich der Körper $C_{12}H_8N_2O_2$ selbst nur einmal acetylieren lässt. Es ist aber sehr gut möglich, dass die Imidgruppe infolge der eigentümlichen Verkettung des Stickstoffs der Acetylierung einen gewissen Widerstand entgegensetzt. Bei stärkerer Einwirkung von Essigsäureanhydrid im Einschlussrohr zersetzt sich der Farb-

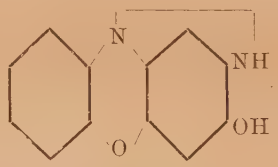
stoff schon bei 130 — 140 °. Andererseits beweist auch die Existenz der Nitro-nitroso-acetylverbindung



mit Sicherheit, dass unser Farbstoff neben der Imidgruppe noch ein Hydroxyl enthält.

Schliesslich müssen noch zwei mögliche Konstitutionsformeln erwähnt werden. Die erste hat an und für sich sehr wenig Wahrscheinlichkeit:

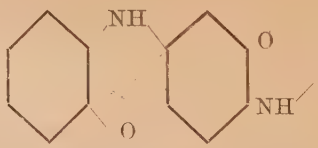
c)



Eine definitive Entscheidung zwischen Formel a) und c) ist auf Grund dieser Untersuchungen nicht zulässig. Da wir aber bis jetzt kein sicheres Derivat eines m-Chinon-diimids oder überhaupt eines m-Chinons kennen, so ist ohne ganz zwingende Gründe Formel c) nicht aufstellbar.

Die zweite

d)



müsste die Bildung einer Dinitrosoverbindung zulassen. Man erhält jedoch auch bei grossem Überschuss von salpetriger Säure stets den Mono-nitroso-Körper.

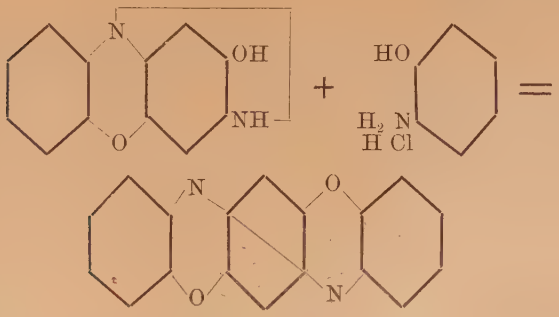
Alle diese Ausführungen haben freilich nur dann Richtigkeit, wenn wir die nach den früher angeführten Gründen allerdings wahrscheinliche Hypothese gelten lassen wollen, dass der Körper ein Abkömmling des Phenoxazins sei.

Die Richtigkeit derselben wurde durch folgende Reaktion bewiesen. Mengt man 1 Molekül des Farbstoffs $C_{12}H_8N_2O_2$

mit 1 Molekül HCl-o-Amidophenol oder mit 1 Molekül Brenzkatechin und erhitzt bis zur Sublimation, so bildet sich glatt neben Wasser und Chlorammon Triphendioxazin. Diese Reaktion geht fast quantitativ im Einschlussrohr vor sich bei Zusatz eines Lösungsmittels (am besten Alkohol). Sie verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_{12}H_8N_2O_2 + C_6H_4(OH)_2 = C_{18}H_{10}N_2O_2 + 2H_2O$$

oder

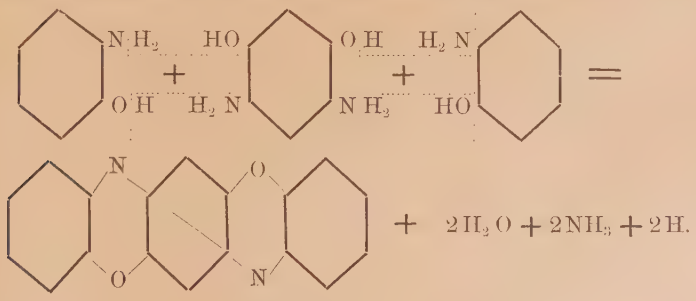


$$+ HN_4Cl + H_2O$$

Erstere Reaktion bedingt zugleich, dass wir auch im Triphendioxazin die Stickstoffatome in p-Stellung annehmen müssen, wenn wir Formel a) als die des Oxy-phenoxazin-imids gelten lassen und nicht Formel c).

In der That spricht auch beim Triphendioxazin nichts gegen diese Annahme, ein im folgenden erwähnter Versuch von allerdings negativem Charakter sogar dafür.

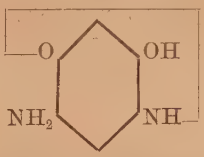
Demnach würde die von P. Seidel ausgeführte Synthese des Triphendioxazins[1]) folgendermaassen verlaufen sein:



$$+ 2H_2O + 2NH_3 + 2H.$$

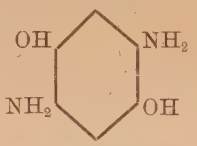
[1]) Vergl. P. Seidel B. B. 23. 188.

Erhitzt man dagegen bei dieser Synthese das o-Amidophenol durch Brenzkatechin, so ist, wie schon P. Seidel vor längerer Zeit feststellte[1]), trotz mannigfacher Versuche keine Spur Triphendioxazin zu bekommen. Auch das Oxydationsprodukt dieses symmetrischen Diamidoresorcins[2])



setzt sich mit Brenzkatechin selbst bei 300 ° und höher noch nicht um, während doch analog der eingangs erwähnten Phenoxazinbildung[3]) aus o-Amidophenol und Brenzkatechin eine Umsetzung erfolgen sollte, wenn im Triphendioxazin die Stickstoffatome in m-Stellung sich befänden.

Demnach müsste sich das Triphendioxazin aus einem symmetrischen Diamidohydrochinon



durch Erhitzen mit Brenzkatechin darstellen lassen. Doch ist dieser Versuch unausführbar, da eben zur Zeit noch keins existiert. Denn das von Nietzky dargestellte sogenannte symmetrische Diamidohydrochinon[4]) hat sich nach den ausführlichen Untersuchungen Kehrmann's[5]) als identisch erwiesen mit dem erwähnten symmetrischen Diamidoresorcin, dessen Konstitution sicher festgestellt worden ist[7]). Der nach Nietzky[6]) dargestellte Körper giebt deshalb auch nur mit o-Amido-phenol, nicht aber mit Brenzkatechin, Triphendioxazin.

Dennoch ergiebt sich aber aus diesen Versuchen zur Genüge, dass aller Wahrscheinlichkeit nach die Stickstoff-

[1]) Dieser Versuch wurde noch nicht veröffentlicht.
[2]) Vergl. Kostanecky B. B. 21. 3116 und Nietzky B. B. 22. 1653.
[3]) Vergl. E. Bernthsen B. B. 21. 1744.
[4]) Vergl. Nietzky B. B. 22. 1653.
[5]) Vergl. Kehrmann und Tiesler J. f. pr. Ch. (2) 41.
[6]) Vergl. Kostanecky B. B. 21. 3116 und Nietzky B. B. 22. 1653.

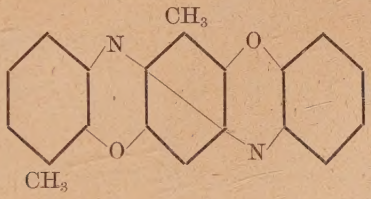
atome sowohl im Triphendioxazin als auch im Oxy-phenoxazin-imid in p-Stellung zu einander stehen.

Zu erwähnen ist noch zum Schluss, dass auch das Homologe des Oxy-phenoxazin-imids

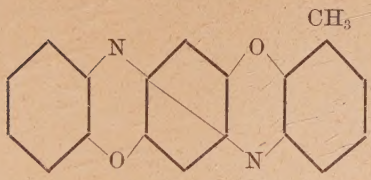
$$C_{12}H_6N_2O_2(CH_3)_2$$

sich auf die angegebene Weise mit 1 Molekül o-Amido-Kresol in das Homologe des Triphendioxazins überführen lässt. Doch geht hier die Reaktion bedeutend schwieriger vor sich (bei 200 ° im Einschlussrohr), und es zersetzt sich viel Farbstoff bei der angewandten hohen Temperatur.

Ebenso sind auch die Körper



und



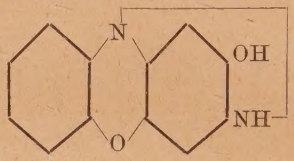
zu erhalten, wurden jedoch nicht näher untersucht.

Durch die vorliegende Arbeit wurde folgendes nachgewiesen:

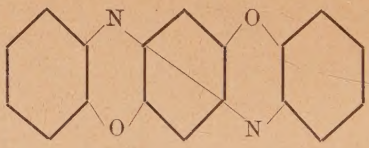
1) Triphendioxazine lassen sich auch durch Oxydation anderer HCl-o-Amidophenole mit unbesetzten p-Stellungen darstellen. Nebenbei können jedoch auch Oxy-phenoxazinimide entstehen.

2) Letztere entstehen ausschliesslich durch Oxydation derselben o-Amido-phenole in neutraler, bezüglich schwach alkalischer Lösung.

3) Die so entstandenen Oxy-phenoxazin-imide haben höchstwahrscheinlich die Konstitution



und demzufolge die Triphendioxazine die Konstitution



Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Geheim. Hofrat Prof. Dr. Schmitt an der technischen Hochschule zu Dresden ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für die mir jederzeit bewiesene reiche Belehrung und wirksame Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.